

3

SP counterpart to
USPN 4,409,113

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—84898

⑬ Int. Cl.³
C 10 M 3/04
// B 21 J 3/00
C 10 M 1/20

識別記号

庁内整理番号
7144—4H
7139—4E
2115—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)5月21日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 改良した熱間鍛造用潤滑剤及び方法

⑯ 特 願 昭57—191999
⑰ 出 願 昭57(1982)11月2日
優先権主張 ⑱ 1981年11月2日 ⑲ 米国(US)
⑳ 317206
㉑ 発 明 者 ジェローム・ダブリュー・ベル
テル

⑳ 出 願 人 ペンウオルト・コーポレーション
米国イリノイ州サウス・ホランド・ドブソン・コート16912
米国19102ペンシルベニア州フィラデルフィア・スリー・パークウェイ(番地なし)
㉒ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称 改良した熱間鍛造用潤滑剤及び方法

2 特許請求の範囲

- (1) フタル酸のアルカリ金属塩の組成物約0.5～3.5重量%と増粘剤の組成物約0.005～2.50重量%とを含有する水性組成物からなる熱間鍛造用潤滑剤。
- (2) 殺菌剤の組成物約0.0005～0.1重量%を含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (3) 組成物が約5～35重量%の塩を含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (4) 約0.5～5.0重量%の潤滑向上剤を含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (5) 約0.005～5.0重量%の表面活性剤を含む特許請求の範囲第4項記載の組成物。
- (6) アルカリ金属をカリウム、ナトリウム及びリチウムよりなる群から選択する特許請求の範囲第

- 1項記載の組成物。
- (7) 増粘剤が有機重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (8) 増粘剤がヒドロキシエチルセルロースである特許請求の範囲第7項記載の組成物。
- (9) 約0.05～5.0重量%の腐食防止剤を含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (10) pHが約5～1.0である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (11) pHが約7～8である特許請求の範囲第10項記載の組成物。
- (12) 塩がイソフタル酸二ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (13) 塩がテレフタル酸二カリウムである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (14) 酸をオルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びその混合物よりなる群から選択する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (15) フタル酸のアルカリ塩の組成物約0.5～3.5重量%を含有する水性潤滑剤組成物を熱間鍛造用

ダイへ施こし、これらダイの間に金属を設置し、ダイを加圧下に閉鎖し、次いでダイを開放して鍛造された金属を取り出すことを特徴とする金属の熱間鍛造方法。

- 06 組成物が増粘剤の組成物0.005～25.0重量%を含む特許請求の範囲第15項記載の方法。
07 潤滑剤組成物を吸器によりダイへ施こす特許請求の範囲第16項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は改良した熱間鍛造用潤滑剤及び金属の熱間鍛造方法に関するものである。

熱間鍛造は金属の形状及び物理性質を変化させる方法である。この方法は金属片（通常加熱されている）を2分されたダイの間に設置し、このダイを衝撃又は圧力により閉鎖させることからなっている。操作は、ダイの空腔中への金属の制御された可塑性変型をもたらす。材料のこの流れは、金属の形状変化をもたらすだけでなく、金属の粘度及び均一性を増大させ、その列型鍛造を改善す

ることが判明している。通常、油系の潤滑剤は一般的操作温度以下において可燃性であり、容易に発火する。通常の操作は、渦巻炭素煙をもたらす、これは不愉快であつてしばしば有毒である。さらに、加工品及びダイの清浄は溶剤洗浄を必要とし、これは多量のゆすぎを伴い、このことは循環の経済性及び環境保護を望む立場から、重大な廃棄上の問題を提起する。

油系の熱間鍛造用潤滑剤に関連する環境衛生上の諸問題は、水系組成物の開発をもたらした。水系潤滑剤組成物の1つの明らかな利点は、熱ダイ上での水蒸発によりダイの冷却を達成することができ、しばしばダイの別途の水冷を不必要とすることである。黒鉛、鉱物粘土、酸化鉄及び二酸化モリブデンE.P.及び摩耗防止添加剤を含む水系組成物に向けられた初期の試みはしばしば効果がなかった。何故なら、水は熱ダイ表面を充分には濡らさないからである。

水系潤滑剤の初期の開示の1つは、米国特許第2,735,814号であり、ダイ鍛造用潤滑剤は魚

と共に、形状一致した粒子流れをもたらす。得られる加工品は、他の方法により得られるよりも優れた性質を有し、高性能の加工品を必要とする場合には鍛造を必須とする。

鍛造方式の臨界成分の1つは、ダイを加工品から分離する潤滑剤である。全ての潤滑分野におけると同様に、この潤滑剤は極めて高価な鍛造用ダイの摩耗を最少にすると共に広範囲の条件にわたりエネルギーの消費を最少にするよう有効であることが肝要である。

さらに、潤滑剤は鍛造品の高品質表面を確保せねばならず、また好ましくない残留物又は腐食をダイに残してはならない。

より安全かつより信頼性のある装置構造に対する要求が近年増大するにつれ、鍛造技術はより複雑な形状を形成すべく、より困難な材料に対し高温高圧力にて施こされつつある。これらの極端な条件下で有効な油系の潤滑剤組成物が開発されているが、それらの性質は人間の安全性及び環境保護の立場から国民的合意に対し著しく矛盾

油、黒鉛及び水を含む。米国特許第2,921,874号は、たとえばフタル酸のような有機酸反応体、溶剤及び水と混合した脂肪酸を冷間鍛造操作の潤滑剤として使用した。

米国特許第3,313,729号明細書は、冷間鍛造の前に金属物品上へ乾燥被覆を形成させるため、ピロホスフェート若しくは四燐酸ナトリウムと8～22個の炭素原子、好ましくは12～18個の炭素原子を有する脂肪酸石鹸との混合物を開示している。同様な乾燥被覆用潤滑剤が米国特許第3,375,193号に開示され、これは水溶性コロイドと12～22個の炭素原子を有する脂肪酸石鹸とアルカリ金属脂肪酸塩と無機顔料とに基づくものである。

ガラス形成性潤滑剤が米国特許第3,507,791号に開示され、これは10～32個の炭素原子を有するモノカルボン酸とアルカノールアミンと水溶性アルコールと水との水性分散物からなっている。米国特許第3,983,042号は黒鉛と有機増粘剤とモリブデン酸ナトリウムと五燐酸ナトリウ

ムとを含有する熱間鍛造用の水系潤滑剤を開示している。

上記の刊行物から明らかなように、鍛造用組成物における摩耗防止剤及び潤滑添加物としては脂肪酸及び脂肪酸石鹼が広く使用されている。これら脂肪酸及び石鹼は、一般に $C_8 \sim C_{20}$ の範囲が好適である。極く最近、ペンワルトコーポレイション社の金属製造部門は、アゼライン酸又はアジピン酸のアルカリ金属塩を水溶液として含有する熱間鍛造用潤滑剤を市販した。アジピン酸塩組成物は、ダイを高温度たとえば $600 \sim 800$ 下において容易に濡らし、煙及び煙霧が比較的少なくかつ約 700 下までの高温度で安定である。 900 下までの熱間鍛造用ダイ温度（及び 1200 下若しくはそれ以上の金属加工物温度）において、潤滑剤は一般に鍛造工程の際分解する。潤滑剤に高温安定性を付与する重要性は、分解が生ずる前に必要な潤滑を達成するよう分解を遅延させることである。

今回、鉄金属及び非鉄金属の熱間鍛造用潤滑剤

湿潤性及び潤滑性を最適化するには、得られる溶液のpHを約 $2.0 \sim 8.0$ の範囲にするのが好適である。pH範囲は組成物潤滑特性に関し特に臨界的でないが、遊離の酸若しくはアルカリの存在は腐食、臭気及び取扱いに関し問題を生じ、したがって約 5 以下若しくは約 10 以上のpHは避けるべきである。濃厚溶液における塩の量は組成物に対し約 $5 \sim 35$ 重量部の範囲である。この範囲の上限値は塩の溶解度により支配され、下限値は包装コスト及び運搬コストの実際的考慮により支配される。或る種の金属塩は水中により可溶性であり、したがって好適である。使用する溶液の塩濃度は、特定の鍛造工程条件に依存し、一般に組成物に対し約 $0.5 \sim 2.5$ 重量部の範囲である。また塩の混合物も組成物中に使用することができる。

熱間鍛造用ダイの湿潤化を向上させかつ潤滑をさらに向上させるには、一般に本発明の潤滑剤組成物並びに方法につき増粘剤が使用される。

適する有機増粘剤は、水分散性の改変セルローズたとえばメチルセルローズ、水溶水エーテルセ

組成物及び熱間鍛造方法が見出され、これはアジピン酸塩組成物と比較して、湿潤性温度（約 900 下まで）、安定性温度（約 800 下まで）及び潤滑性に関し改良された性能を付与する。

本発明によれば、フタル酸のアルカリ金属塩の水溶液を含む熱間鍛造用潤滑剤組成物、並びに鍛造ダイの表面へ施こされる潤滑剤を使用する熱間鍛造方法が提供される。潤滑剤組成物は、たとえば増粘剤及び保存料のような添加物を含有することもできる。

本発明の潤滑組成物及び鍛造方法は、フタル酸塩を主たる潤滑剤とする水溶液及び水性分散物（たとえば顔料のような不溶性物質が存在する場合）に基づくものである。塩は、フタル酸の3種の異性体、すなわちオルトフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のいずれであつても良い酸をたとえば水酸化ナトリウム、カリウム及びリチウムのようなアルカリ金属水酸化物と当量比にて水中で混合して、両カルボン酸基を中和することにより生成することができる。組成物の熱安定性、

ルローズ、ナトリウムカルボキシメチルセルローズ、アンモニウムカルボキシエチルセルローズ、メチルエチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カリウムカルボキシメチルセルローズ、ナトリウムセルローズグリコラート、カルボキシプロピルセルローズ及び酢酸セルローズを包含する。

カゼイン及びたとえばアルギン酸ナトリウムのようなアルギン酸塩が満足しうる増粘剤である。

その他の適する水溶性増粘剤は、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、澱粉、改変澱粉、ゼラチンたとえばアラビアガムのような天然ゴム及び多糖類を包含する。

好適な有機複合体増粘剤は、ヘーキュリーズ・ケミカル社からナトロリル250 H R及び250 H H R（登録商標）として市販されているヒドロキシエチルセルローズである。増粘剤は、濃厚組成物に対し約 $0.1 \sim 25.0$ 重量部、使用濃度の溶液に対し約 $0.005 \sim 2.5$ 重量部の量で使用される。

たとえばベントナイトのような無機材料も増粘剤として使用するのに適している。

濃厚潤滑剤の貯蔵及び輸送の際並びに供給タンクにおける希釈使用濃度の水溶液を貯蔵する際、細菌の増殖及び増粘剤の生物劣化を防止するには、水性潤滑剤中に殺菌剤を含ませるのが好ましい。適する殺菌剤は、たとえばダウシル75(67.5%の1-(3-クロルアリル)-3,5,2-トリアザ-1-アゾニアアダマンタンクロライドと23%重炭酸ナトリウムとの混合物)及びナトリウムオマジンを含む。使用濃度の組成物に対し約0.0005~0.1重量%の量の殺菌剤が有効である。

鍛造用潤滑剤において慣用の他の添加物たとえば表面活性剤(懸濁剤、分散剤、湿潤剤及び乳化剤)、E.P.添加剤、腐食防止剤、摩耗防止剤、顔料、染料及び香料などを使用することができる。

表面活性剤は、ダイの表面及び成る場合には鍛造品の表面を潤滑用組成物で濡らすのを促進するため水性系中に有利に使用される。さらに、それ

極めて高圧力下の困難な鍛造品については、しばしばたとえば二硫化モリブデン及びモリブデン酸ナトリウムのようなE.P.添加物を含ませるのが望ましい。

より過酷な鍛造操作条件において潤滑性を高め、離型剤として作用させかつ絶縁剤として作用させることによりダイの温度を調節する作用をさせるためには、本潤滑組成物中に他の添加剤を使用することもできる。適する添加物は顔料及び水溶性物質。たとえば硼酸、珪酸、磷酸及び炭酸のアルカリ金属塩を含む。黒鉛が最も一般的に使用される顔料である。使用しうるその他の適する顔料はリトボン、タルク、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、雲母、炭酸マグネシウム又は二酸化チタンを含む。この種の潤滑向上剤を存在させる場合は、これらを使用濃度の組成物に対し約0.05~5.0重量%の量で使用する。

本発明において有用な腐食防止剤は、モリブデン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム及びアルカリ金属亜硝酸塩を含む。第腐食を防止するに

らは、存在する場合には、たとえば黒鉛のような水不溶性成分を分散、懸濁又は乳化させ、かつ鍛造品及びダイ上へ潤滑剤組成物を均一化させるために使用される。水性系用の湿潤剤、分散剤及び乳化剤は当業界で周知されている。この種の多くの例はマツカチオンの「デタージエント・アンド・エマルジョン」、1981年版に記載されており、これを参考のためここに引用する。

適する湿潤剤、分散剤及び(又は)乳化剤は、使用の際最少量の煙及び煙霧を発生しかつ低い発泡特性を有するものである。陰イオン性のものが好適である。これら材料の例は、ナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、リグノスルホン酸ナトリウム、メチルナフタレンスルホン酸ナトリウム及び多価オリゴマーのナトリウム塩(たとえばユニロイヤル社からポリウエットNLI-1(登録商標)として市販されている)を含む。

使用する場合、本組成物中の表面活性剤の好適濃度範囲は、使用濃度の組成物に対し約0.005~5.0重量%である。

は、ベンゾトリアゾールが有効である。使用する場合、腐食防止剤の好適濃度は、使用濃度の組成物に対し約0.05~5.0重量%である。必要とする量は使用方法に依存し、鍛造用装置を溶液に対しより長時間露呈する場合、たとえば再循環によつて使用する場合、より高い濃度が必要とされる。

染料は、熱間鍛造に対する本発明の水性潤滑剤において幾つかの有用な機能を果たしうる。たとえば、それらは潤滑剤の供給業者を示す識別剤である。さらに、染料は、pHが重要な場合水溶液のpHを示すために使用することができる。オルコアシッド・アルファズリン2G染料、青色染料、及びメッドフォード・ケミカルズ・グリーン染料が好適である。香料を含ませることは、単に美的目的のためである。染料及び香料は、五感を楽しませる量で加えられる。

本発明の熱間鍛造用の水性潤滑剤は濃厚な形態で供給され、潤滑剤は最も困難な鍛造操作に対し適正な濃度で使用することができる。その他の大して困難でない鍛造の場合、濃厚潤滑剤を水で希

積して、特定の鍛造用途に適合させることができる。希釈量は、特定の加工品に対する鍛造用プレスの実際の操作によつてのみ決定することができる。一般に、濃厚潤滑剤1容量部に対し約50容量部までの水による希釈が使用される。

潤滑剤組成物は下記のように配合することができる。攪拌器を備えかつ内部若しくは外部の加熱及び冷却器を備えた容器が好適である。混合用容器については、ステンレス鋼が好適な金属である。容器に冷水を入れ、そして有機増粘剤を溶解するまで攪拌しながら加える。次いで、アルカリ金属水酸化物の主要部(約90%)を加え、次いでフタル酸を加える。温度をその自然レベルまで上昇させ、必要に応じ熱を加えて反応を完結させる。最終部のアルカリ金属水酸化物を、酸価が約0.0~0.3になるまで加える(遊離酸含量0~0.05)。最良の結果を得るには、溶液はいかなる量の遊離酸若しくはアルカリをも含有してはならない。最後に、保存料を加え、さらに必要に応じその他任意の慣用の潤滑用添加物を加える。最終粘度は半

ゲル状若しくは粘性の外観を有する透明な液体である。

予備生成された酸の二金属塩は水に加えることもできるが、上記の塩生成過程によりその場で塩を生成させるのがより便利である。たとえば分散剤、湿潤剤若しくは乳化剤のような表面活性剤は、一般に黒鉛の前かつ増粘剤の後に加えられる。

上記の潤滑剤組成物は任意の便利な方法たとえば、浸漬、はけ塗り、ダイ上への潤滑剤の塗布、又は噴霧により鍛造用ダイに施すことができる。噴霧による施用が最も有効な使用法である。鍛造工程は、有効量の潤滑剤をダイに施し、加工品をダイの間に設置し、圧力をダイに印加し、ダイを開放して鍛造品を取出すことになつてゐる。効果的な量は潤滑剤の量である。この量は、実験的な試験条件によつてのみ決定することができる。何故なら、必要とされる潤滑剤の有効量は、たとえば温度レベル、鍛造圧力、加工品の硬さ、鍛造の速度、鍛造に用する時間及びその他の因子のような多くの変動要因に依存するからである。鍛造

法は、たとえば鋼材のような鉄金属並びにたとえば銅及びアルミニウムのような非鉄金属の鍛造を包含することができる。

以下の例により本発明をさらに説明するが、これらのみに限定されない。部数は特記しない限り重量部である。

例 1

下記する割合の成分を下記の添加順序で使用して、上記の方法により濃厚潤滑剤水溶液を生成した：

| 成 分 | 重 量 部 |
|---------------------|-------|
| 水 | 74.4 |
| ヒドロキシエチルセルローズ (HEC) | 1.0 |
| 水酸化ナトリウム (50%水溶液) | 12.0 |
| イソフタル酸 (IPA) | 12.5 |
| 殺菌剤 (ダウイシル 75) | 0.1 |

組成物の安定温度を、この組成物を水で1:1の容量に希釈しかつホットプレートで加熱された銅板上に滴下することにより測定した。この材料は、約800°Fにて白色粉末を形成し、この粉末

は酸化し次いで僅かに変色した。イソフタル酸塩の代わりにアジピン酸二ナトリウムを含有する比較組成物は700°Fにて軟化した。

例2~9において、下記する割合の成分を下記の順序で有する一連の潤滑剤を配合した：

例 2

| 成 分 | 重 量 部 |
|----------------|-------|
| 水 | 67.9 |
| HEC | 1.0 |
| KOH (45%水溶液) | 18.5 |
| IPA | 12.5 |
| 殺菌剤 (ダウイシル 75) | 0.1 |

例 3

| 成 分 | 重 量 部 |
|-----------------------|-------|
| 水 | 80.0 |
| HEC | 1.0 |
| LiOH·H ₂ O | 6.3 |
| IPA | 12.5 |
| 殺菌剤 (ダウイシル 75) | 0.1 |

例 4

| 成分 | 重量% |
|---------------|------|
| 水 | 67.1 |
| HEC | 1.0 |
| NaOH (50%水溶液) | 2.45 |
| IPA | 10.0 |
| 潤滑剤助剤 | |
| 硬砂 | 10.0 |
| 燐酸 (75%水溶液) | 2.45 |
| 殺菌剤 (ダウシル 75) | 0.05 |

例 5

| 成分 | 重量% |
|------------------------------|-------|
| 水 | 53.73 |
| NaOH (50%水溶液) | 1.415 |
| IPA | 15.00 |
| 殺菌剤 | |
| ナトリウムオマジン (40%水溶液) | 0.02 |
| ダウシル 75 | 0.1 |
| 湿潤剤 | 1.0 |
| ポリウエット ND-1 (多価オリゴマーのナトリウム塩) | |
| 黒鉛 (非晶質 5 μm) | 15.0 |
| HEC | 1.0 |

| 成分 | 重量% |
|----------------------|-------|
| 水 | 75.84 |
| HEC | 1.0 |
| NaOH (50%水溶液) | 11.84 |
| 無水フタル酸 (PA) | 11.22 |
| (1.25%のオルトフタル酸を生成する) | |
| 殺菌剤 (ダウシル 75) | 0.1 |

例1に記載したと同様に軟化につき試験し、組成物は600～650℃の軟化点を有した(成る程度変色)。しかしながら、その材料は、800℃にて比較のアジピン酸二ナトリウム組成物よりも長時間グリーン状に留まり、このことはより良好な高温潤滑剤特性を示している。

例 9

| 成分 | 重量% |
|---------------|------|
| 水 | 62.3 |
| HEC | 1.0 |
| KOH (45%水溶液) | 18.4 |
| PA | 11.2 |
| 殺菌剤 (ダウシル 75) | 0.1 |

例 6

| 成分 | 重量% |
|------------------------------|-------|
| 水 | 67.93 |
| アルギン酸ナトリウム | 1.5 |
| NaOH (50%水溶液) | 2.45 |
| IPA | 10.0 |
| 殺菌剤 | |
| ナトリウムオマジン (40%水溶液) | 0.02 |
| ダウシル 75 | 0.1 |
| 湿潤剤 | 1.0 |
| ポリウエット ND-1 (多価オリゴマーのナトリウム塩) | |
| 黒鉛 | 10.0 |

例 7

| 成分 | 重量% |
|---------------|------|
| 水 | 67.8 |
| HEC | 1.0 |
| KOH (45%水溶液) | 18.4 |
| テレフタル酸 (TPA) | 12.5 |
| 殺菌剤 (ダウシル 75) | 0.1 |

例1に記載したと同様に軟化につき試験し、約800℃の軟化点が観察された。

例 8

例 1.0～1.2

例1の組成物を調製したが、ただしこの場合1.0、1.25及び1.5重量%の腐食防止剤NaNO₂を加えた。

例 1.3

2500トンの機械プレスにおける第3段階の熱間仕上げダイ(300～500℃)に、例1の潤滑剤組成物を容積5:1の水対組成物の希釈で噴霧して、ダイの表面を白色粉末被覆で被覆した。温度約2250～2300℃の鋼材ビレットを、第2段階の押出しダイの間に設置し、黒鉛含有の油系潤滑剤と共に予備成形した。次いで、このビレットを潤滑剤被覆された仕上げダイの間に設置し、1回の押出しで圧縮して自動車用の前輪スピンドルにした。本発明の潤滑剤組成物は、油系潤滑剤を使用した前段階で生ずるような煙、火炎、又は煙霧を伴わずに良好に機能した。例1の水溶性潤滑剤は、仕上げダイの良好な湿潤化と被覆とをもたらし、噴霧ノズルを閉塞しなかつた。

例 1.4

1 2 0 0 0 ポンドのハンマの熱ダイへ、例 1 の 5 : 1 希釈組成物を噴霧し、これはダイ上に白色粉末被覆をもたらした。温度約 2 3 5 0 °F の鋼材ピレットをダイの間に設置し、6 ~ 8 回殴打すると飛行機用の湾曲 I ビーム支持翼桁へ鍛造することに成功した。

例 1 5

1 4 0 0 0 ポンドのハンマの熱ダイへ例 1 の 5 : 1 希釈組成物を噴霧し、約 2 3 7 5 °F の温度の鋼材ピレットを 2 4 回の殴打により鍛造して、トラクタ用の大型ドーナツ状の歯車ブランクにすることに成功した。

タービンエンジン用の深さ 1 0 インチのステンレス鋼回転部品をハンマにより成形する試みは、若干低いダイ粘着性をもたらし、これはダイ中にノックアウトピンが存在しないこと並びに油系潤滑剤の場合生ずる充分な潤滑剤気化が起らないことによるものと信じられる。

例 1 6

クインタップセッターにおける 4 組のダイの

最後の 2 つに例 1 の 4 : 1 希釈組成物を噴霧して、ダイ上へ白色被覆を形成させた。1 8 0 0 °F のピレットをダイの間に設置し、車軸を鍛造することに成功した。

代理人の氏名 倉 内 基 弘

向 倉 橋 暎